

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 1 日 (01.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/059173 A1

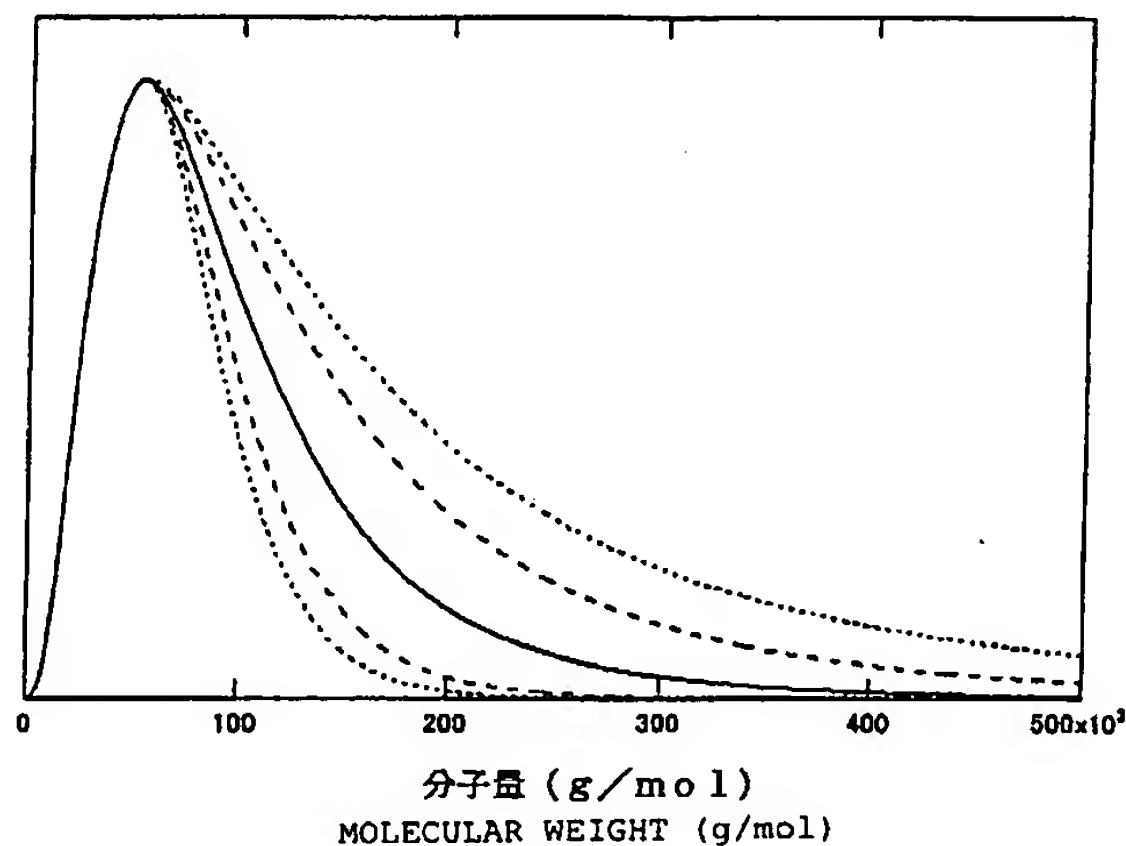
(51) 国際特許分類: C08F 297/02
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00459
(22) 国際出願日: 2002 年 1 月 23 日 (23.01.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2001-16798 2001 年 1 月 25 日 (25.01.2001) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).
(71) 出願人 (日本, 米国を除く全ての指定国について): バイエル・アクチエンゲゼルシャフト (BAYER AG) [DE/DE]; D-51368 レーヴァークーゼン Leverkusen (DE).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋爪 清成 (HASHIZUME, Kiyonari) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 城戸 伸明 (KIDO, Nobuaki) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 松村 俊一 (MATSUMURA, Shunichi) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 岩田 薫 (IWATA, Kaoru) [JP/JP]; 〒192-0914 東京都八王子市片倉町 1 2 9 6-5 4 Tokyo (JP). 青木 昭宏 (AOKI, Akihiro) [JP/JP]; 〒191-0065 東京都日野市旭が丘 4 丁目 3 番 2 号 帝人株式会社東京研究センター内 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 野口 恭弘 (NOGUCHI, Yasuhiro); 〒105-0003 東京都港区西新橋 1 丁目 4 番 1 0 号 西新橋 3 森ビル Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: IMPROVED HYDROGENATED STYRENE/CONJUGATED DIENE/STYRENE BLOCK COPOLYMER AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 改良された水素化スチレン-共役ジエン-スチレンブロック共重合体およびその製造方法



(57) Abstract: The invention relates to a hydrogenated styrene/ conjugated diene/styrene block copolymer excellent in toughness, heat distortion temperature and moldability, a process for producing the copolymer, and optical materials made by using the same. The block copolymer is one which is prepared by hydrogenating a styrene/conjugated diene/styrene block copolymer constituted mainly of styrene polymer blocks and a conjugated diene polymer block and which has (i) a content ratio by weight of hydrogenated styrene polymer block to hydrogenated conjugated diene polymer block of 75/25 to 97/3, (ii) a degree of hydrogenation of 90 % or above,

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

and (iii) a number-average molecular weight of 30,000 to 200,000 g/mol as determined by GPC method, and contains (iv) 1 to 20 wt% of high-molecular weight components whose molecular weights are at least three times the number-average molecular weight as determined by GPC method.

(57) 要約:

本発明は、靱性、熱変形温度、及び成形性に優れた水素化スチレンー共役ジェンスチレン共重合体、その製造方法およびこの共重合体を用いる光学材料などに関する。本発明のスチレンー共役ジェンスチレンブロック共重合体は、スチレン重合体ブロックと共役ジェン重合体ブロックから主としてなるスチレンー共役ジェンスチレンブロック共重合体を水素化することによって得られる水素化スチレンー共役ジェンスチレンブロック共重合体であって (ア) 水素化スチレン重合体ブロック/水素化共役ジェン重合体ブロックの重量比が75/25~97/3であり、(イ) 水素化率が90%以上であり、(ウ) GPC法で求めた数平均分子量が30,000~200,000 g/molであり、かつ (エ) GPC法で求めた数平均分子量の3倍以上の分子量をもった高分子量成分を1~20重量%含有する水素化スチレンー共役ジェンスチレンブロック共重合体である。

明 細 書

改良された水素化スチレンー共役ジェーンースチレンブロック共重合体およびその製造方法

5

技術分野

本発明は、水素化スチレンー共役ジェーンースチレン共重合体、その製造方法およびこの共重合体を用いる光学材料などに関する。さらに詳しくは耐熱性、成形性、透明性、光学等方性、寸法安定性（低吸水性）および／または機械的物性に
10 優れた、水素化スチレンー共役ジェーンースチレン共重合体、およびそのような重合体から主としてなる光学材料などに関する。

背景技術

光ディスク、光学用レンズ、液晶表示基板等の光学材料に用いられるプラスチックには透明性の他に、光学等方性（低複屈折性）、寸法安定性、耐光性、耐候性、熱安定性等、様々な特性が要求される。従来、これらの透明プラスチックとしてはポリカーボネートあるいはポリメチルメタクリレートが用いられてきた。しかしながらポリカーボネートに関しては芳香族環を分子中に有しているため固有複屈折率が大きく成形物に光学異方性が生じやすいこと、ポリメチルメタクリ
15 レートは吸水率が極めて高いために、寸法安定性に乏しく、物理的耐熱性も低いことが問題となっていた。

光ディスク基板に関しては現在ポリカーボネートが専ら用いられているが、近年、光磁気記録ディスク（MOD）の大容量化、あるいはデジタル多用途ディスク（DVD）の開発、ブルーレーザーの開発に代表される記録密度の高密度化の
20 進展に伴い、ポリカーボネートの複屈折の大きさ、吸湿によるディスクの反りの問題が懸念されるようになってきている。

かかる状況から、近年、ポリカーボネートの代替材料として非晶性ポリオレフィン系樹脂の開発が盛んである。これらの一例としてポリスチレンの芳香族環を水素化し、ポリビニルシクロヘキサン構造にした水素化ポリスチレン、およびそ

の共重合体が提案されている。例えば特公平7-114030号公報においてはビニルシクロヘキサン含有率80重量%以上の水素化ポリスチレンからなる基板を有することを特徴とする光ディスクが開示されている。

この樹脂は光線透過率が高く、ポリカーボネートと比較して複屈折や吸水率が非常に小さいという特徴を有しているものの、力学的に脆いという欠点を有する。そこで、かかる樹脂の有する欠点の改善を目指したものとして、スチレンにイソブレンやブタジエンといった共役ジエンをブロック共重合させてゴム成分を導入したスチレン-共役ジエンブロック共重合体の水素化物を光ディスク基板をはじめとする光学用途に用いることが、特許2668945号公報、特許2730053号公報等

に開示されている。このようなゴム成分の導入により力学的な脆さはある程度は改善されるものの、熱変形温度の低下という新たな懸念事項が浮上してきた。

光ディスクに関してはその生産工程並びに使用時に熱の負荷がかかることが往々にしてある。例えば生産工程においては、特にライトワンス型と呼ばれる記録-再生専用の光ディスク、イレーザブル型と呼ばれる記録-再生-消去-再記録用の光ディスク等では、基板に金属酸化物や合金化合物等、数層もの膜を高温、高真空下でスパッタリングする必要があり、耐熱性の低い樹脂では基板全体が変形する恐れがある。また、光ディスクへの記録、再生、消去、再記録といった操作の際には高エネルギーレーザーの照射により記録膜が200℃以上にもなり、基板も相当高温になることが予想され、ビットあるいはランド、グループが変形する恐れがある。さらに光ディスクを車載用途に用いる場合にも100℃程度で長時間放置される場合もあり、基板全体あるいはビット、ランド、グループが変形する恐れがある。

上記のような懸念に関しては、従来のスチレン-共役ジエンブロック共重合体の水素化物では克服することができず、靱性、熱変形温度といった主要特性の優れた樹脂の開発が望まれていた。

発明の開示

従来技術から明らかなように、本発明の課題は靱性、熱変形温度、成形性に優

れた水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体を提供することにある。本発明の他の課題は、該水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体の製造方法を提供することにある。本発明のさらに他の課題は、該水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体を含む水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体組成物よりなる成形材料、及び該成形材料からなる光学材料を提供することにある。

本発明者らは上記課題を解決するにあたり、水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体の分子量の分布が諸物性に与える影響に着目した。通常、分子量分布の指標としてはゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により求めた重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比、 M_w/M_n が用いられる。水素化スチレン重合体については既に下記に示すような方法を用いることにより分子量分布（ M_w/M_n ）が1～2程度の重合体を合成することが可能である。

①スチレン重合体を水素化する際に時として併発する分子鎖切断反応を利用して、水素化スチレン重合体の分子量分布をスチレン重合体よりも広げる方法（国際公開WO 00/34340号明細書など）。

②原料であるスチレン重合体の重合方法を変えることによりスチレン重合体の分子量分布を変え、それを水素化する方法（米国特許第5,612,422号明細書など）。具体的に、例えばアニオン重合開始剤を開始剤とするアニオン重合の手法を用いれば分布が非常に狭いスチレン重合体（ $M_w/M_n \sim 1.1$ ）を合成することができ、ラジカル重合の手法を用いれば、分布の広い重合体（ $M_w/M_n \sim 2.0$ ）を合成することができる。これらを分子鎖切断反応の伴わない方法で水素化することにより、それぞれの分子量分布を維持した水素化重合体を合成することができる。

しかしながら、水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体については分子量分布を大きく変えたものを合成することができなかった。具体的に上記①の方法を用いると、分子量分布を変えたものは合成できるものの、分子鎖切断反応がランダムな位置で起こるため、結果的に水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体の他に水素化スチレン重合体、水素化共役ジエンスチレン重合体等が生成する。特

に水素化共役ジエン重合体が含まれると透明性が低下してしまい、光学材料として使用することはできなかった。また、上記②の方法については、現在のところ、スチレンー共役ジエンブロック共重合体を好適に合成できるのはアニオン重合だけであり、その結果、分子量分布は M_w/M_n で1.0～1.3と極めて狭い領域でしか変えることができなかった。

上記のような従来技術に鑑み、鋭意研究した結果、例えば完全混合槽型の連続重合装置を用いてスチレンー共役ジエンブロック重合体を合成した場合には、分子量分布の大きく異なる重合体が合成できることを見出した。さらに、この重合体を水素化して得た水素化スチレンー共役ジエンブロック重合体について、共重合比、分子量分布等の化学構造と各種物性の相関について調べた結果、高分子量側に裾をひくような特異な分子量分布を持った水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体であると、靱性、熱変形温度および成形性にも優れ、力学的性質が改良された樹脂になることを見出した。さらに、かかる水素化共重合体は光ディスク基板をはじめとする光学材料として好適に使用できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、スチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックから主としてなるスチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体を水素化することによって得られる水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体であって（ア）水素化スチレン重合体ブロック／水素化共役ジエン重合体ブロックの重量比が75／25～97／3であり、（イ）水素化率が90％以上であり、（ウ）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法で求めた数平均分子量（ M_n ）が30,000～200,000g/molであり、かつ（エ）GPC法で求めた数平均分子量（ M_n ）の3倍以上の分子量をもった高分子量成分を1～20重量％含有する水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体である。

また、本発明は、完全混合槽型重合槽を用いてスチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体を連続的に合成する工程および該共重合体を水素化する工程からなる水素化スチレンー共役ジエンスチレン共重合体の製造方法である。

また、本発明は前記の水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合

体または該水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体を含む水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体組成物から主としてなる成形材料である。

また、本発明は上記成形材料からなる光学材料である。

- 5 また、本発明は上記成形材料からなる光ディスク基板である。

発明の好ましい実施態様

以下、本発明について詳述する。

(スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体)

- 10 本発明におけるスチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体はスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックから主としてなり、共役ジエン重合体ブロックがスチレン重合体ブロックに挟まれたブロック共重合体である。

- 共役ジエンとしては1, 3-シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロヘプタジエン、1, 3-シクロオクタジエンおよびそれらの誘導体等の環状共役ジエン、イソプレン、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル1, 3-ブタジエン等の鎖状共役ジエン等を挙げることができる。これらのうち、反応性が高く、また入手しやすいという点からイソプレン、ブタジエンが好ましく、イソプレンがさらに好ましい。これら共役ジエンは単独であるいは2種類以上組み合わせて用いてもよい。
- 15 20 い。

- スチレン重合体ブロックおよび共役ジエン重合体ブロックはそれぞれスチレン由来の単位、共役ジエン由来の単位から主としてなるが、それぞれの重合体ブロックに共役ジエン由来の単位、スチレン由来の単位がそれぞれの重合体ブロックの5重量%程度以下の範囲でランダムに導入されていてもよい。また、スチレン、共役ジエン以外の成分として、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルービニルナフタレン等のスチレン系単量体が共重合体全体の10重量%以下程度の範囲で導入されていてもよい。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。
- 25

本発明において、スチレン以外のモノマーを併用する場合には、本発明のブロックまたは水素化スチレン重合体のブロックの重量比等の規定は、全スチレン類について適用するものとする。

本発明におけるスチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体の（スチレン重合体ブロック）／（共役ジエン重合体ブロック）の重量比としては、74／26～97／3であることが好ましい。この範囲の共重合体を水素化することにより、水素化共重合体における（水素化スチレン重合体ブロック）／（水素化共役ジエン重合体ブロック）の重量比を75／25～97／3にすることができる。

本発明におけるスチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体はスチレンー共役ジエンスチレン三元ブロック共重合体から主としてなる。該スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体にはスチレンー共役ジエン二元ブロック共重合体および／またはスチレン重合体が含まれていてもよく、その含有量としては0～20重量％であることが好ましい。含有量はより好ましくは15重量％以下、さらに好ましくは10重量％以下、最も好ましくは5重量％以下である。

本発明におけるスチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体の数平均分子量はGPC法により得られるポリスチレン換算の分子量で40,000～300,000g/mol、好ましくは50,000～250,000g/mol、より好ましくは60,000～200,000g/molの範囲である。数平均分子量がそれより大きいと、水素化反応が困難になり、また、水素化共重合体の溶融粘度が高くなりすぎて溶融成形が困難になるため好ましくない。また、それ未満では、水素化反応も容易になり、水素化共重合体の溶融粘度も下がるが、靱性が低下するため好ましくない。

また、希薄溶液中で測定した還元粘度も分子量把握の重要な尺度である。本発明においては、濃度0.5g/dLのトルエン溶液中、30℃で測定した還元粘度 η_{sp}/c で表示すると、還元粘度としては好ましくは0.1～5dL/g、より好ましくは0.2～2dL/gの範囲である。

本発明におけるスチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体は、GPC法で求めた数平均分子量（ M_n ）の3倍以上の高分子量成分を1～20重量％含有することが好ましい。より好ましくは3～18％、さらに好ましくは4～15

%である。また、分子量分布はGPC法により得られる重量平均分子量 (Mw) とMnの比、Mw/Mnの値で1.3～2.2が好ましく、より好ましくは1.4～1.8、さらに好ましくは1.4～1.7である。また、GPC法により得られるz平均分子量 (Mz) とMwの比、Mz/Mwの値で1.1～2.5が好ましく、より好ましくは1.2～2.0、さらに好ましくは1.3～1.6である。高分子量成分量がそれ未満あるいは分子量分布がそれ未満であると水素化後の重合体の靱性が低下するため好ましくなく、高分子量成分量がそれより多くなる、あるいは分子量分布がそれぞれより大きくなると本発明のような水素化共重合体の合成が困難になる上に、水素化共重合体の成形物の熱変形温度が低下するため好ましくない。

なお、本明細書中におけるGPC法によって得られる分子量はすべてポリスチレン換算の分子量であり、テトラヒドロフランを展開溶媒として、温度40℃で測定した値を基準としている。この条件は一般的にGPC法による分子量の測定で使用されているものである。また、数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw)、z平均分子量 (Mz) はそれぞれ下記式によって表される分子量である。

$$Mn = \{ \sum (Mi \times Ni) \} / (\sum Ni)$$

$$Mw = \{ \sum (Mi^2 \times Ni) \} / \{ \sum (Mi \times Ni) \}$$

$$Mz = \{ \sum (Mi^3 \times Ni) \} / \{ \sum (Mi^2 \times Ni) \}$$

上式中、Miはi成分の分子量、Niはi成分の数である。また、Mw/Mnは分子量分布の広がり の程度を示す指標であり、Mz/Mwは高分子量成分の寄与をより反映した分子量分布を表現した指標である。

(水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体)

本発明における水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体は該スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体を90%以上水素化することによって得られる重合体である。水素化率は好ましくは95%以上、また好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上である。それ未満では不飽和結合が多くなりすぎて、透明性が低下するため好ましくない。ここでいう水素化率とは芳香族環のモル数を二重結合に相当するモル数に置き換え、共重合体中の共役ジエン由来の二重結合のモル数と併せた全体のモル数に対する水素化率のことを指

す。例えば、水素化されていないスチレン由来の芳香族環は二重結合 3 モルとして計算されたものである。通常、共役ジエンに由来する二重結合は芳香族環よりはるかに水素化されやすく、本発明においてはほぼ完全に水素化されている。一方、芳香族環が水素化されない場合には、大部分は芳香族環のままであるが、芳香族環が部分的に水素化されて二重結合となっている場合もわずかながら存在することがある。

本発明における水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体における（水素化スチレン重合体ブロック）／（水素化共役ジエン重合体ブロック）の重量比としては、上述したように 75／25～97／3 であることが好ましい。

10 本発明における水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体の数平均分子量（ M_n ）はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により得られるポリスチレン換算の分子量で 30,000～200,000 g/mol、好ましくは 50,000～180,000 g/mol、より好ましくは 60,000～160,000 g/mol の範囲である。数平均分子量がそれより
15 大きいと、水素化反応が困難になり、また、水素化共重合体の溶融粘度が高くなりすぎて溶融成形が困難になるため好ましくない。また、それ未満では、水素化反応も容易になり、水素化共重合体の溶融粘度も下がるが、靱性が低下するため好ましくない。

また、希薄溶液中で測定した還元粘度も分子量把握の重要な尺度である。本発
20 明においては、濃度 0.5 g/dL のトルエン溶液中、30℃で測定した還元粘度 η_{sp}/c で表示すると、還元粘度としては好ましくは 0.1～5 dL/g、より好ましくは 0.2～2 dL/g の範囲である。

本発明における水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体は、GPC 法で求めた数平均分子量（ M_n ）の 3 倍以上の分子量をもった高分子量成分を 1～20% 含有する。より好ましくは 3～18%、さらに好ましくは 4～15% である。高分子量成分量がそれ未満であると熱変形温度が低下したり靱性が低下するため好ましくなく、またそれより大きくなると本発明のような水素化共重合体の合成が困難になる上に、成形性が著しく低下するため好ましくない。

また、水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体の分子量分布

が、GPC法により得られる重量平均分子量 (M_w) と M_n の比、 M_w/M_n の値で 1.3 ~ 2.2 であることが好ましく、より好ましくは 1.4 ~ 1.8、さらに好ましくは 1.4 ~ 1.7 である。また、同様に GPC 法により得られる z 平均分子量 (M_z) と M_w の比、 M_z/M_w の値で 1.1 ~ 2.5 であることが
5 好ましく、より好ましくは 1.2 ~ 2.0、さらに好ましくは 1.3 ~ 1.6 である。

さらに本発明においては該水素化スチレン-共役ジエンスチレンブロック共重合体の GPC 法で求めた分子量分布曲線において、その頂点ピークの分子量以上の領域における分布曲線が実質的に下記式 (1) で表される領域の範囲内にあ
10 ることが好ましい。

$$f(x) = H \exp \left[\frac{-\ln(2)}{(\ln \rho)^2} \left(\ln \left[\frac{(x - x_0)(\rho^2 - 1)}{w \rho} + 1 \right] \right)^2 \right] \quad (x \geq x_0) \quad (1)$$

(式中、 x は分子量、 x_0 は GPC 法で求めた分子量分布曲線における頂点ピーク分子量、 H は GPC 法で求めた分子量分布曲線における x_0 の高さを表し、 w 、 ρ はそれぞれ $1.3 \leq w/x_0 \leq 3.0$ 、 $1.5 \leq \rho \leq 3.0$ を満足する。)

15 w/x_0 および ρ のより好ましい範囲は $1.5 \leq w/x_0 \leq 2.5$ 、 $1.6 \leq \rho \leq 2.5$ である。GPC 法で求めた分子量分布曲線が式 (1) で表される範囲をはずれる場合には靱性が低下したり、あるいは熔融粘度が高くなり、成形性が劣るため好ましくない。

式 (1) で表されるように高分子量側にある程度の裾をひくような分子量分布
20 をもった水素化共重合体は熱変形温度が高く、靱性も高く、また、成形性も優れるため、好ましい。

上記のように水素化スチレン-共役ジエンスチレンブロック共重合体に含まれる高分子量成分は、少量でも靱性向上、熱変形温度向上に寄与し、また、上記の範囲内であれば、共重合体の熔融粘度に与える影響は少なく、成形性には大きな効果を与えない。
25

本発明における水素化スチレン-共役ジエンスチレンブロック共重合体は水

素化スチレンー共役ジエーンスチレン三元ブロック共重合体から主としてなる。
該水素化スチレンー共役ジエーンスチレンブロック共重合体には水素化スチレンー共役ジエーン二元ブロック共重合体および／または水素化スチレン重合体が含まれていてもよく、その含有量としては0～20重量%であることが好ましい。含有量はより好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下、最も好ましくは5重量%以下である。つまり、水素化スチレンー共役ジエーンスチレンブロック共重合体における水素化スチレンー共役ジエーンスチレン三元ブロック共重合体含有量が、85重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがさらに好ましく、95重量%以上であることが最も好ましい。水素化スチレンー共役ジエーン二元ブロック共重合体および／または水素化スチレン重合体の含有量が、上記より多いと靱性、透明性が低下するため好ましくない。含有する水素化スチレンー共役ジエーン二元共重合体、水素化スチレン重合体の数平均分子量は特に限定されないが、好ましくは1,000～200,000 g/mol、より好ましくは2,000～180,000 g/mol、さらに好ましくは3,000～160,000 g/molである。

(水素化スチレンー共役ジエーンスチレンブロック共重合体の製造方法)

本発明における水素化スチレンー共役ジエーンスチレンブロック共重合体は完全混合槽型重合槽を用いてスチレンー共役ジエーンスチレンブロック共重合体を連続的に合成する工程および該共重合体を水素化する工程を経て好適に製造される。より好ましくは、下記工程(I)～(IV)、スチレンおよびアニオン重合開始剤の溶液を完全混合槽型第一重合槽に連続的に供給し、スチレンを連続的に重合する工程(I)、工程(I)で得られた反応混合物および共役ジエーンを完全混合槽型第二重合槽に連続的に供給し、共役ジエーンを連続的にブロック共重合する工程(II)、工程(II)で得られた反応混合物およびスチレンを完全混合槽型第三重合槽に連続的に供給し、スチレンを連続的にブロック共重合する工程(III)、工程(III)で得られた反応混合物に水素化触媒を添加し、水素化反応を行う工程(IV)を経ることが好ましい。

さらに、工程(I)～(III)において下記式(a)～(g)

$$(a) \quad 1 \leq V_1 / v_1 \leq 500$$

$$(b) 1 \leq V_2 / (v_1 + v_2) \leq 500$$

$$(c) 1 \leq V_3 / (v_1 + v_2 + v_3) \leq 500$$

$$(d) 0.01 \leq C_{s1} \leq 9$$

$$(e) 0.01 \leq C_I \leq 10$$

$$5 \quad (f) 0.01 \leq C_{s3} \leq 9$$

$$(g) 2 \times 10^2 \leq (C_{s1}v_1 + C_Iv_2 + C_{s3}v_3) / C_Bv_1 \leq 2 \times 10^4$$

(式中、 V_1 は第一重合槽中の反応混合物の体積(L)、 v_1 は第一重合槽に供給するスチレン、アニオン重合開始剤および必要に応じて加えられる溶媒の総量の供給速度(L/min)、 V_2 は第二重合槽中の反応混合物の体積(L)、 v_2 は第二重合槽に供給する共役ジエンおよび必要に応じて加えられる溶媒の総量の供給速度(L/min)、 V_3 は第三重合槽中の反応混合物の体積(L)、 v_3 は第三重合槽に供給するスチレンおよび必要に応じて加えられる溶媒の総量の供給速度(L/min)、 C_{s1} は第一重合槽に供給するスチレンの濃度(mol/L)、 C_I は第二重合槽に供給する共役ジエンの濃度(mol/L)、 C_{s3} は第三重合槽に供給するスチレンの濃度(mol/L)、 C_B は第一重合槽に供給するアニオン重合開始剤の濃度(mol/L))を全て満足することが好ましい。さらに $V_1 = V_2 = V_3$ であることが好ましい。また、工程(I)～(III)を温度30～100℃で行うことが好ましい。

以下、工程(I)～(IV)について説明する。

20 工程(I)においては完全混合槽型第一重合槽にスチレンおよびアニオン重合開始剤の溶液を連続的に添加する。完全混合槽において添加された溶液は、既に重合槽中に存在している溶液と均一に混合される。アニオン重合開始剤としては周期律表1～2族の金属およびそれらの有機金属化合物を挙げることができる。

具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム等のアルカリ土類金属、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*iso*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*iso*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、シクロペンタジエニルリチウム、フェニルリチウム、シクロヘキシルリチウム等の有機リチ

ウム化合物、メチルナトリウム、エチルナトリウム、*n*-プロピルナトリウム、*i*s*o*-プロピルナトリウム、*n*-ブチルナトリウム、シクロペンタジエニルナトリウム等の有機ナトリウム化合物、ジメチルマグネシウム、ビス（シクロペンタジエニル）マグネシウム、ジメチルカルシウム、ビス（シクロペンタジエニル）カルシウム等の有機アルカリ土類金属化合物を挙げることができる。これらのうち、入手性、操作性の点から有機リチウム化合物が好ましく、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムが特に好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせてもよい。このうち、*n*-ブチルリチウムを用いると、スチレンと*n*-ブチルリチウムの反応によるスチリルリチウムの生成（いわゆる開始反応）がスチレンのアニオン重合反応（いわゆる成長反応）よりも遅いので分子5 量分布のより広い重合体を得られる。また、*sec*-ブチルリチウムを用いる場合には逆に開始反応の方が成長反応よりもはるかに速いので分子量分布のより狭い重合体を得られる。つまり、スチレン-共役ジエンスチレンブロック共重合体において、スチレン-共役ジエンスチレン三元ブロック共重合体含有量を10 85重量%以上とするには、*sec*-ブチルリチウム等の開始反応の速いアニオン重合開始剤を用いることが好ましい。

この際、上記の開始剤をさらに活性化させ、反応速度の向上、分子量の増大、アニオンの失活防止を図る目的で電子供与性化合物を添加してもよい。電子供与性化合物とは開始剤の機能を損なうことなく開始剤の金属に電子供与し得る化合物であり、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子を含む化合物である。具体的にはフラン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテル、メチル-*tert*-ブチルエーテル、ジオキサン、ジオキソラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等のエーテル類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、テトラメチルメチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルメチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、テトラメチル1,3-プロパンジアミン、テトラメチルフェニレンジアミン、ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン等の三級アミン；ジメチルスルフィド、チオフェン、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフ25

イン、ジメチルホスフィノメタン、ジメチルホスフィノエタン、ジメチルホスフィノプロパン、ジフェニルホスフィノメタン、ジフェニルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノプロパン等の三級ホスフィン類；ナトリウム-*tert*-ブトキシド、ナトリウム-フェノキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド、カリウム-フェノキシド等の金属アルコキシドを挙げることができる。これらのうち、特に好ましいものとしてテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、テトラメチルエチレンジアミン、ジアザビスクロ〔2，2，2〕オクタンを例示することができる。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせてもよい。本発明においては、リン原子を含まない電子供与性化合物が好ましく用いられる。

10 電子供与性化合物の添加量としては、開始剤と電子供与性化合物の種類にもよるが、開始剤1molに対し、0.1～100mol、好ましくは0.2～50mol、より好ましくは0.3～10molである。添加量が少なすぎると活性化効果が得られず、また、多すぎても活性化効果が増大するわけでもなく、電子供与性化合物を浪費するだけなので、好ましくない。ただし、電子供与性化合物
15 を溶媒として用いる場合にはこの限りではない。

第一重合槽に添加されるスチレンおよびアニオン重合開始剤は溶液の状態で添加されることが好ましい。ここで用いる溶媒としては重合体を溶解し、スチレンとアニオン重合開始剤の反応を阻害させるものであれば特に限定されないが、好ましい例として、ブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等のC4
20 ～12の脂肪族炭化水素；シクロブタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン等のC4～12の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、クメン、テトラリン、ナフタレン等のC6～12の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、
25 メチル-*tert*-ブチルエーテル等のC4～12のエーテル類を挙げることができる。これらのうち、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、エーテル類が好ましく、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチル⁹-*tert*-ブチルエーテルが特に好ましい。また、重合反応時には活性末端が水、酸素等に対して非常に敏感であるため、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、あるいは液密の条件下で、試薬、溶媒、

不活性ガスを十分に脱水した環境下で行うことが好ましい。具体的に試薬、溶媒に含まれる水の量としては100 ppm以下が好ましく、より好ましくは50 ppm以下、さらに好ましくは20 ppm以下である。

第一重合槽にて添加する溶液（スチレン、アニオン重合開始剤および溶媒の和）の添加速度 v_1 (L/min) は下記式 (a)

$$1 \leq V_1 / v_1 \leq 500 \quad (a)$$

(ここで V_1 は第一重合槽中の反応混合物の体積 (L) v_1 は第一重合槽に供給するスチレン、アニオン重合開始剤および必要に応じて加えられる溶媒の総量の供給速度 (L/min) である。) を満足することが好ましい。式 (a) における V_1 / v_1 は第一重合槽における反応混合物の平均滞留時間 (min) を意味する。 V_1 / v_1 が1より小さいと重合反応に比べて滞留時間が小さくなり、第一重合槽におけるスチレンの重合体への変換効率が低くなり、好ましくない。また、500より大きい場合には変換効率は非常に高くなるが、生産性が低くなるため好ましくない。さらに好ましい範囲としては $20 \leq V_1 / v_1 \leq 400$ である。

また、第一重合槽に添加するスチレンの濃度 (C_{s1} (mol/L)) としては下記式 (d)

$$0.01 \leq C_{s1} \leq 9 \quad (d)$$

を満足することが好ましい。0.01より低いと生産性が上がらず、また9より高いと反応混合物の粘度が上がりすぎたり、重合反応時の発熱によって温度を制御することが困難になるため好ましくない。また、アニオン重合開始剤の濃度 (C_B (mol/L)) としては下記式 (g)

$$2 \times 10^2 \leq (C_{s1} v_1 + C_I v_2 + C_{s3} v_3) / C_B v_1 \leq 2 \times 10^4 \quad (g)$$

(ここで、 v_1 、 C_{s1} は式 (a)、(d) における定義と同義であり、 v_2 は第二重合槽に供給する共役ジエンおよび必要に応じて加えられる溶媒の総量の供給速度 (L/min)、 v_3 は第三重合槽に供給するスチレンおよび必要に応じて加えられる溶媒の総量の供給速度 (L/min)、 C_I は第二重合槽に供給する共役ジエンの濃度 (mol/L)、 C_{s3} は第三重合槽に供給するスチレンの濃度 (mol/L)、 C_B は第一重合槽に供給するアニオン重合開始剤の濃度 (mol/L) である。)

を満足することが好ましい。第一重合槽におけるスチレン重合体の分子量は $(C_{s1}v_1 + C_{i1}v_2 + C_{s3}v_3) / C_B v_1$ の値によってある程度規定される。従って、この値が 2×10^2 より低いと分子量が小さくなりすぎ、最終的に実用に耐える強度をもった重合体を得られず、また 2×10^4 より高いと成形性の良好な重合体を得ることができず、好ましくない。

かくして工程 (I) では第一重合槽においてスチレンとアニオン重合開始剤との反応により末端がアニオン化されたスチレン重合体ブロックを含む反応混合物が得られ、該反応混合物は添加された溶液の速度とほぼ同等の速度で第二重合槽へと添加される。

10 工程 (II) においては工程 (I) で得られた反応混合物および共役ジエンを完全混合槽型第二重合槽に連続的に供給し、共役ジエンを連続的にブロック共重合する。共役ジエンはそのままあるいは溶液状態で添加することができる。溶液として添加する場合に使用する溶媒としては上述した工程 (I) で例示した溶媒を使用することができるが、工程 (I) で使用するものと同一の溶媒を使用することが好ましい。

工程 (II) において第二重合槽に添加される共役ジエンあるいは共役ジエン溶液の添加速度 v_2 (L/min) は下記式 (b)

$$1 \leq V_2 / (v_1 + v_2) \leq 500 \quad (b)$$

(ここで V_2 は第二重合槽の反応混合物の体積、 v_1 、 v_2 は前式 (g) における定義と同義である。)

を満足することが好ましい。第二重合槽においては工程 (I) で得られた反応混合物がほぼ v_1 の速度で、また共役ジエンあるいは共役ジエン溶液が v_2 の速度で供給されるので、 $V_2 / (v_1 + v_2)$ は第二重合槽における反応混合物の平均滞留時間 (min) を意味する。 $V_2 / (v_1 + v_2)$ が 1 より小さいと重合反応に比べて滞留時間が小さくなり、第二重合槽における共役ジエンの重合体への変換効率が低くなり、好ましくない。また、500 より大きい場合には変換効率は非常に高くなるが、生産性が低くなるため好ましくない。さらに好ましい範囲としては $20 \leq V_2 / (v_1 + v_2) \leq 400$ である。

また、第二重合槽に添加する共役ジエンの濃度 (C_i (mol/L)) として

は下記式 (e)

$$0.1 \leq C_I \leq 10 \quad (e)$$

を満足することが好ましい。C_Iが0.1より低いと生産性が上がりず、好ましくない。

- 5 工程 (I I) において共役ジエンは工程 (I) から供給された反応混合物に含まれるアニオン化されたスチレン重合体ブロックを開始剤としてそこから共役ジエン重合体ブロックが生成し、最終的に末端がアニオン化されたスチレンー共役ジエン二元ブロック共重合体が形成される。また、工程 (I) から供給された反応混合物には未反応のアニオン重合開始剤が含まれることがあり、その場合には
- 10 そのアニオン重合開始剤を開始剤として共役ジエンの重合反応も進行する。その結果、末端がアニオン化された共役ジエン重合体が形成される。かくして第二重合槽で形成される上記のような反応混合物は添加された溶液の速度 ($v_1 + v_2$) とほぼ同等の速度で第三重合槽へと添加される。

- 工程 (I I I) においては工程 (I I) で得られた反応混合物およびスチレン
- 15 を完全混合槽型第三重合槽に連続的に供給し、スチレンを連続的にブロック共重合する。スチレンはそのままあるいは溶液状態で添加することができる。溶液として添加する場合に使用する溶媒としては上述した工程 (I) で例示した溶媒を使用することができるが、工程 (I) で使用するものと同一の溶媒を使用することが好ましい。

- 20 工程 (I I I) において第二重合槽に添加されるスチレンあるいはスチレン溶液の添加速度 v_3 (L/min) は下記式 (c)

$$1 \leq V_3 / (v_1 + v_2 + v_3) \leq 500 \quad (c)$$

(ここで V_3 (L) は第三重合槽の反応混合物の体積、 v_1 、 v_2 、 v_3 は前式 (g) における定義と同義である。)

- 25 を満足することが好ましい。第三重合槽においては工程 (I I) で得られた反応混合物がほぼ $v_1 + v_2$ の速度で、またスチレンあるいはスチレン溶液が v_3 の速度で供給されるので、 $V_3 / (v_1 + v_2 + v_3)$ は第三重合槽における反応混合物の平均滞留時間 (min) を意味する。 $V_3 / (v_1 + v_2 + v_3)$ が1より小さいと重合反応に比べて滞留時間が小さくなり、第三重合槽におけるスチレンの

重合体への変換効率が低くなり、好ましくない。また、500より大きい場合には変換効率は非常に高くなるが、生産性が低くなるため好ましくない。さらに好ましい範囲としては $20 \leq V_3 / (v_1 + v_2 + v_3) \leq 400$ である。

また、第二重合槽に添加するスチレンの濃度 (C_{s3} (mol/L)) としては
5 下記式 (f)

$$0.01 \leq C_{s3} \leq 9 \quad (f)$$

を満足することが好ましい。 C_{s3} が 0.01 より低いと生産性が上がり、好ましくない。

工程 (III) において供給されるスチレンは、工程 (II) から供給された
10 反応混合物に含まれるアニオン化されたスチレンー共役ジエン二元ブロック共重合体を開始剤として重合され、そこからスチレン重合体ブロックが生成し、最終的に末端がアニオン化されたスチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体が形成される。また、工程 (II) から供給された反応混合物には末端がアニオン化された共役ジエン重合体および未反応のアニオン重合開始剤が含まれること
15 があり、その場合にはそれらを開始剤としてスチレンの重合反応も進行する。その結果、末端がアニオン化された共役ジエンスチレン二元ブロック共重合体およびスチレン重合体が形成される。かくして第三重合槽で形成される上記のような反応混合物は添加された溶液の速度 ($v_1 + v_2 + v_3$) とほぼ同等の速度で第三重合槽から排出される。

20 第三重合槽から排出された反応混合物は末端のアニオンを失活させるため、水、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのプロトン供与性試薬と接触させることが好ましい。プロトン供与性試薬の量としては第一重合槽に添加するアニオン重合開始剤 1 mol に対して 0.1 ~ 10 mol が好ましい。

かくして工程 (I) ~ (III) によって得られる反応混合物にはスチレンー
25 共役ジエンスチレンブロック共重合体、および場合によってスチレンー共役ジエン二元ブロック共重合体、スチレン重合体が含まれる。スチレンー共役ジエン二元ブロック共重合体、スチレン重合体の総量は反応混合物に含まれる重合体の総量の 20 重量%以下、好ましくは 10 %以下、より好ましくは 5 %以下であることが好ましい。つまり、スチレンー共役ジエン二元ブロック共重合体、スチレ

ン重合体の総量がそれより多いと靱性、HDTが低下するため好ましくない。

また、スチレン、共役ジエン等の単量体の重合体への変換率は90%以上より好ましくは95%以上、さらに好ましくは99%以上が好ましい。

なお、工程(I)～(III)においてスチレン、共役ジエンを添加する際に
5 スチレン、共役ジエン以外の成分として、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルビニルナフタレン等のスチレン系単量体を、スチレン及び共役ジエン全体の10重量%以下程度の範囲で添加してもよい。これらは単独で用いてもよい、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

10 本発明においては、さらに工程(IV)において、上記のような重合体を水素化することにより、水素化スチレン-共役ジエン-スチレンブロック共重合体を得ることができる。

水素化は水素化触媒の存在下、スチレン-共役ジエン-スチレンブロック共重合体に含まれるスチレン由来の芳香族環および共役ジエン由来の炭素間二重結合
15 を水素化することにより達成される。

水素化触媒は、該共重合体に含まれる芳香族環および炭素間二重結合を水素化し得るものであれば特に限定されないが、好ましいものとして具体的にはニッケル、パラジウム、白金、コバルト、ルテニウム、ロジウム等の貴金属またはその酸化物、塩、錯体等のカーボン、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、珪藻土
20 等の多孔性担体に担持した固体触媒を挙げることができる。これらの中でもニッケル、パラジウム、白金、ルテニウムをアルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、珪藻土に担持したものが高い反応性を示すため、好ましく用いられる。具体的にはニッケル/シリカ、ニッケル/アルミナ、ニッケル/シリカ・アルミナ、ニッケル/珪藻土、パラジウム/シリカ、パラジウム/アルミナ、パラジウム/シリ
25 カ・アルミナ、パラジウム/珪藻土、白金/シリカ、白金/アルミナ、白金/シリカ・アルミナ、白金/珪藻土、ルテニウム/シリカ、ルテニウム/アルミナ、ルテニウム/シリカ・アルミナ、ルテニウム/珪藻土等を挙げることができ、中でもニッケル/シリカ、ニッケル/アルミナ、ニッケル/シリカ・アルミナ、パラジウム/シリカ、パラジウム/アルミナ、パラジウム/シリカ・アルミナが好

ましい。かかる水素化触媒は、その触媒活性にもよるが、該共重合体に対して 0 . 5 ~ 4 0 重量%の範囲で使用する事が好ましい。

水素化反応は重合反応後の重合体を一旦単離してから行ってもよいが、工程 (I I I) から出てきた反応混合物にプロトン供与性試薬を添加後したものをその
5 まま用いて、あるいはさらに必要な溶媒を加えて行うことも可能である。かかる溶媒は、水素化触媒能、分子鎖切断等の副反応の有無、水素化反応前後の重合体の溶解度等を勘案して選択することが好ましいが、具体的にはブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の C 4 ~ 1 2 の脂肪族炭化水素；シクロブタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロ
10 ヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン等の C 4 ~ 1 2 の脂環族炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチル-tert-ブチルエーテル等の C 4 ~ 1 2 のエーテル類を挙げることができる。これらのうち、触媒の種類に依存するものの、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチル-tert-ブチルエーテルが特に好ましい。その他、反応の活性を高める、あるいは水素化分
15 解による分子鎖の切断による分子量低下を抑制する目的でエステル類、アルコール類などの極性溶媒を、重合体の溶解度を妨げない範囲内で上記溶媒に加えてもよい。

本発明では、上記の溶媒系で、該共重合体の濃度が 3 ~ 5 0 重量%の範囲で水素化反応を行うことが好ましい。該共重合体の濃度が 3 重量%未満では生産性、
20 経済性の面から好ましくなく、5 0 重量%を超えると溶液粘度が上がりすぎて取り扱い面、また反応性の面からも好ましくない。

水素化反応条件は、用いる触媒にもよるが、通常水素圧 3 ~ 2 5 M P a、反応温度 7 0 ~ 2 2 0 ° C の範囲内で行われる。反応温度が低すぎると反応が進行しにくく、反応温度が高すぎると水素化分解による分子量低下が起こりやすくなり、
25 好ましくない。分子鎖の切断による分子量低下を防ぎ、かつ円滑に反応を進行させるためには用いる触媒の種類、濃度、共重合体の溶液濃度、分子量等により、適宜決定される適切な温度、水素圧により水素化反応を行うことが好ましい。

また、本発明に用いられる水素化スチレン-共役ジエンスチレン共重合体の水素化率は 9 0 ~ 1 0 0 %、好ましくは 9 5 ~ 1 0 0 %、また好ましくは 9 8 ~

100%、より好ましくは99~100%であることが好ましい。水素化率が低すぎると共重合体の透明性、物理的耐熱性が低下するため好ましくない。なお、共役ジエン単量体由来の単位に含まれる炭素間二重結合の水素化は、スチレン由来の芳香族環の水素化よりもはるかに起こり易いため、該水素化率が90%以上の場合は環状共役ジエンおよび鎖状系単量体由来の単位に含まれる炭素間二重結合は実質的に完全に水素化されている。

上記方法によって得られる水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体の数平均分子量(Mn)はGPC法により得られるポリスチレン換算の数平均分子量で前述の数値範囲である。通常、GPC法により得られる水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体の数平均分子量は水素化前の共重合体の数平均分子量の50%~100%程度の値となるが、これは分子鎖が切断するためではなく、ポリスチレンの換算による影響である。

上記の水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体の水素化反応においては分子鎖の切断が伴わないことが好ましく、このことは水素化前後における分子量分布がほとんど変わらないことから明らかにすることができる。すなわち、水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体の分子量分布の状態としては水素化前のスチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体の分子量分布の状態とほぼ同じであることが好ましく、具体的にはGPC法で求めた数平均分子量(Mn)の3倍以上の分子量をもった高分子量成分を1~20%含有することが好ましい。より好ましくは3~18%、さらに好ましくは4~15%である。水素化反応終了後は、遠心分離、ろ過等の公知の後処理方法により触媒の除去を行うことができる。水素化共重合体を光学材料用途に用いる本発明では、水素化触媒として用いた樹脂内の残留金属触媒成分をできる限り少なくする必要があり、かかる残留金属触媒量が10ppm以下であることが好ましく、より好ましくは1ppm以下、さらに好ましくは500ppb以下である。特に、本発明では、残留金属触媒のなかでも、遷移金属含有量が10ppm以下、より好ましくは5ppm以下である水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体とすることが好ましい。水素化触媒を除去した重合体溶液から、溶媒の蒸発留去、ストリッピング、あるいは再沈殿等の方法により目的の水素化スチレ

ン-共役ジエンスチレンブロック共重合体を得ることができる。

(組成物、成形材料)

本発明において得られる水素化スチレン-共役ジエンスチレンブロック共重合体は目的に応じて分子量の異なる該共重合体のブレンド、他の重合体との組成物として用いてもよい。混合の割合は、特に限定されず、組成物の物性を考慮して適宜決定すればよいが、通常、水素化スチレン-共役ジエンスチレン共重合体/混合する重合体の重量比で1/99~99/1が好ましく、より好ましくは20/80~80/20、さらに好ましくは、40/60~60/40である。他の重合体としては、例えば特開昭63-4391号公報に記載の水素化スチレン系重合体、特開平10-116442号公報に記載の水素化スチレン系炭化水素-共役ジエンスチレン系炭化水素共重合体等を挙げることができる。これらのうち、水素化スチレン重合体が特に好ましい。

水素化スチレン-共役ジエンスチレンブロック共重合体組成物の数平均分子量(Mn)はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により得られるポリスチレン換算の分子量で30,000~300,000g/mol、好ましくは50,000~250,000g/mol、より好ましくは60,000~200,000g/molの範囲である。数平均分子量がそれより大きいと、該組成物の溶融粘度が高くなりすぎて溶融成形が困難になるため好ましくない。また、それ未満では組成物の溶融粘度は下がるが、靱性が低下するため好ましくない。

また、希薄溶液中で測定した還元粘度も分子量把握の重要な尺度である。本発明においては、濃度0.5g/dLのトルエン溶液中、30℃で測定した還元粘度 η_{sp}/c で表示すると、還元粘度としては好ましくは0.1~5dL/g、より好ましくは0.2~2dL/gの範囲である。

水素化スチレン-共役ジエンスチレンブロック共重合体組成物は、GPC法で求めた数平均分子量(Mn)の3倍以上の分子量をもった高分子量成分を1~30%含有することが好ましい。より好ましくは3~25%、さらに好ましくは4~20%である。高分子量成分量がそれ未満であると熱変形温度が低下したり靱性が低下するため好ましくなく、またそれより大きくなると成形性が著しく悪

化するため好ましくない。

また、水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体組成物の分子量分布が、GPC法により得られる重量平均分子量 (M_w) と M_n の比、 M_w/M_n の値で 1.3 ~ 2.5 であることが好ましく、より好ましくは 1.4 ~ 2.2 である。また、同様に GPC 法により得られる z 平均分子量 (M_z) と M_w の比、 M_z/M_n の値で 1.1 ~ 3.0 であることが好ましく、より好ましくは 1.3 ~ 2.5、さらに好ましくは 1.3 ~ 2.2 である。

上記のように水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体組成物に含まれる高分子量成分は、少量でも熱変形温度向上に寄与し、また、上記の範囲内であれば、組成物の溶融粘度に与える影響は少なく、成形性には大きな効果を与えない。

本発明における水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体または水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体組成物は 200℃ における緩和スペクトルが下記式 (2)

$$\log (H(\tau) \cdot \tau) \leq 6.5 \quad (10^{-2} \leq \tau \leq 10^4) \quad (2)$$

(式 (2) 中、 \log は常用対数、 τ は緩和時間 (sec)、 $H(\tau)$ (Pa) は 200℃ での緩和スペクトルを表す。) を満たすことが好ましい。こうした条件は先述の条件を満たす水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体または水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体組成物において実現することが可能である。

緩和スペクトルが上述した式 (2) の範囲外の場合には、該水素化共重合体を例えば高記録密度の光ディスク基板用樹脂材料として使用する場合に十分なピットあるいはランドグループ転写性と光ディスク基板のそりを満足することが困難となりがちである。これは、緩和スペクトルが式 (2) の範囲外では成形時の残留応力が十分に緩和されずに残り、その残留応力が転写性不良や、そりの発生する原因になり得るからである。

こうした緩和スペクトルは、振動実験等から得られる複素弾性率の結果から、例えば、「新物理学進歩シリーズ 8 レオロジー」(山本 三三三著 槇書店版 1964 年発行) 等に記載の方法によって求めることができる。式 (2) は 2

00℃での $10^{-2} \leq \tau \leq 10^4$ の緩和時間の範囲において緩和スペクトル $H(\tau)$ が(2)式で表される範囲に入ることが好ましいことを示している。緩和スペクトルの範囲としては転写性やそりなどの観点から上記式中の積、 $H(\tau) \cdot \tau$ が小さいほど好ましいが、あまり小さなものは分子量、還元粘度が小さくなりすぎ、実用的なものは得られにくい。上記式におけるより好ましい範囲は下記式(2a)の範囲である。

$$\log(H(\tau) \cdot \tau) \leq 6.0 \quad (10^{-2} \leq \tau \leq 10^4) \quad (2a)$$

(式(2a)中、 \log は常用対数、 τ は緩和時間(sec)、 $H(\tau)$ (Pa)は200℃での緩和スペクトルを表す。)

- 10 本発明における水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体または水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体組成物は温度300℃、せん断速度 10^3 (1/s)における溶融粘度が10~200(Pa·sec)(100~2,000ポイズ)であることが好ましい。こうした条件は先述の条件を満たす水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体または
- 15 水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体組成物において実現することが可能である。溶融粘度がそれより低い場合には成形性、特に高密度光ディスク基板用材料として使用する場合にはピットあるいはランドグループ転写性に優れるものの、実用に耐えるだけの靱性を維持することができないため好ましくなく、また、溶融粘度がそれより高い場合には靱性はある程度高いものの、成形性、転写性が悪くなるため好ましくない。より好ましい範囲としては温度300℃、せん断速度 10^3 (1/s)における溶融粘度が50~130Pa/sec(500~1,300ポイズ)である。

本発明の水素化スチレンー共役ジエンスチレン共重合体には、溶融成形時の熱化学安定性を向上させるため、あるいは自動酸化を防止するために、イルガノックス1010、1076(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製)等のヒンダードフェノール系安定化剤、イルガフォス168(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製)等のホスフィン系安定化剤、あるいはスミライザーGMやスミライザーGS(住友化学(株)製)等のアクリルヒンダードフェノール系安定剤を加えることが好ましい。本発明においては、非リン系の安定化剤が好ま

しく用いられる。また、必要に応じて長鎖脂肪族アルコール、長鎖脂肪族エステル等の離型剤、その他滑剤、可塑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。

本発明の成形材料は、上述の水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック
5 共重合体または水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体組成物から主としてなる。

本発明の成形材料は、射出成形、射出圧縮成形、押し出し成形、溶液流延法等の公知の方法により成形することができる。特に射出成形、射出圧縮成形法による光ディスク基板あるいは光学用レンズ等の光学部材の製造、特にブルーレーザ
10 ー用の光ディスク基板の製造に好適に用いることができる。かかる成形では、樹脂温度250～360℃、好ましくは270～350℃、さらに好ましくは280～340℃の範囲が用いられ、金型温度は60～140℃、好ましくは70～130℃、さらに好ましくは80～125℃の範囲が用いられる。

かくして得られる光ディスク基板や光学用レンズをはじめとする各種成形物に
15 おいて、水素化共役ジエン重合体ブロック部が島構造になったマイクロ相分離構造を形成していることが好ましい。マイクロ相分離構造を有していない場合には靱性や耐熱性が低下するため好ましくない。

本発明によれば、分子量の分布が限定された水素化スチレンー共役ジエンスチレン共重合体および光学材料が提供される。この水素化共重合体は、例えば透
20 明性など従来の樹脂本来の特性の他に、機械特性に優れ、耐熱性、成形性にも優れるため、光ディスク基板をはじめとする光学材料として好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

25 第1図は実施例1で得られた水素化スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体の分子量分布曲線（実線）を示す。点線で囲まれた領域は式（1）において $1.3 \leq w/x_0 \leq 3.0$ 、 $1.5 \leq \rho \leq 3.0$ である領域を示す。また、破線で囲まれた領域は式（1）において $1.5 \leq w/x_0 \leq 2.5$ 、 $1.6 \leq \rho \leq 2.5$ である領域を示す。

第2図は実施例1～3で得られた水素化スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体および実施例4、5で得られた水素化スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体組成物の200℃を基準とした緩和スペクトルを示す。実線は、式(2)において等号の成り立つ場合を示し、点線は、式(2a)において等号の成り立つ場合を示す。

第3図は実施例2で得られた水素化スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体の分子量分布曲線(実線)を示す。点線で囲まれた領域は式(1)において $1.3 \leq w/x_0 \leq 3.0$ 、 $1.5 \leq \rho \leq 3.0$ である領域を示す。また、破線で囲まれた領域は式(1)において $1.5 \leq w/x_0 \leq 2.5$ 、 $1.6 \leq \rho \leq 2.5$ である領域を示す。

第4図は実施例3で得られた水素化スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体の分子量分布曲線(実線)を示す。点線で囲まれた領域は式(1)において $1.3 \leq w/x_0 \leq 3.0$ 、 $1.5 \leq \rho \leq 3.0$ である領域を示す。また、破線で囲まれた領域は式(1)において $1.5 \leq w/x_0 \leq 2.5$ 、 $1.6 \leq \rho \leq 2.5$ である領域を示す。

実施例

以下に実施例により本発明を詳述する。但し、本発明はこれら実施例に何ら制限されるものではない。

(試薬、溶媒)

スチレン、イソブレンは水素化カルシウムから蒸留精製し、十分乾燥したものをを用いた。シクロヘキサン、メチルーtertブチルエーテルは脱水グレードのものを購入し、さらに4Aモレキュラーシーブあるいは塩基性アルミナに接触させて十分乾燥したものをを用いた。

n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムは市販品であるシクロヘキサン溶液をそのまま用いた。

(物性測定)

イソブレン含量: JEOL JNR-EX270型核磁気共鳴吸収装置を用い、 ^1H -NMR測定により定量した。なお、水素化反応が殆ど進行した場合、水素

化反応により、スチレン由来の重合単位とイソブレン由来の重合単位との重量分率は殆ど変化しないので、この測定値を水素化共役ジエン重合体ブロックの重量比率とした。

数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) z 平均分子量 (M_z) : ゲル
 5 パーミエーションクロマトグラフィー (昭和電工 (株) 製 GPC、Syodex
 System-11) により、テトラヒドロフランを溶媒に用いて測定し、4
 0°Cにおけるポリスチレン換算の分子量の分布状態から求めた。

分子量分布曲線 : GPC法によって得られた時間-強度の関係曲線 $f(t)$ を
 下記式 (3) を用いて分子量-強度の関係曲線 $f(x)$ に補正することにより導
 10 出した。

$$f(x) = f(t) \times (0.43429) / \{ (3At^2 + 2Bt + C) \times x \} \quad (3)$$

(式中 $f(x)$ は分子量 x における強度、 $f(t)$ は時間 (t) における強度、
 A、B、C は標準ポリスチレンを用いて得られる時間と分子量の関係で $\log(x) = At^3 + Bt^2 + Ct + D$ を満足する定数である。)

15 水素化率 : JEOL JNR-EX270 型核磁気共鳴吸収装置を用い、 1H -NMR 測定により水素化率を定量した。

全光線透過率 : JIS K7105 に従い、測定した。

Izod 衝撃強度 : JIS K7110 に従い、ノッチ無しで衝撃試験を行い、
 測定した。

20 破断伸度 : JIS K7113 に従い、引張り破壊伸びを測定した。

熱変形温度 : JIS K7206 に従い測定した。

緩和スペクトル : レオメトリック・サイエンティフィック (株) 社製 RDAI
 I 型を使用し、コーンプレート型で 200°C、230°C、280°C において振動
 実験を行った。得られた曲線から時間温度の換算を行い、200°C を基準とした
 25 マスター曲線を作成した。マスター曲線を用いて、「新物理学シリーズ 8 レ
 オロジー」(山本 三三三著 槇書店版、1964 年発行 第 39 頁、2. 複素
 弾性率の求め方) 等に記載の方法により、緩和スペクトルへの変換を行った。

溶融粘度：(株)島津製作所製、高化式(キャピラリータイプ)フローテスターを用いて測定し、せん断速度が 10^3 (s^{-1})における溶融粘度を算出した。

ミクロ相分離構造の有無：成形片を四酸化ルテニウムを用いて染色して、観察した。

5 成形片の成形：射出成形機(名機製作所(株)製M50B)により成形した。

光ディスク基板成形：射出成形機(日精樹脂工業(株)製MO40D3H)により、DVD用の金型とランドグループ構造を有するスタンパー(容量2.6GB)を使用し、0.6mm厚の光ディスク基板を射出圧縮成形により成形した。

転写率：転写性の評価は、原子間力顕微鏡(セイコー電子工業製SFA-300)を用い、中心から5.8mmの位置での断面形状からグループ深さを測定し、下記式により算出した。

$$\text{転写率} = (\text{基板のグループ深さ}) / (\text{スタンパーのグループ深さ})$$

[実施例1]

攪拌翼を供えた金属製の第一重合槽、第二重合槽および第三重合槽をこの順に
15 パイプで連結した装置を用い、重合反応を行った。重合槽の内部は十分に乾燥し窒素置換した。第一重合槽にスチレン、n-ブチルリチウムおよびシクロヘキサンを総量で 0.18 L/min となる速度で添加した。加えられるスチレン、n-ブチルリチウムの濃度はそれぞれ 0.94 mol/L 、 0.0044 mol/L であった。また、第二重合槽には 4.2 mol/L のイソプレン-シクロヘキ
20 サン溶液を 0.014 L/min で添加した。また、第三重合槽には 1.1 mol/L のスチレン-シクロヘキサン溶液を 0.16 L/min で添加した。第一～第三重合槽の反応混合物の温度は 70°C にした。重合反応は全ての重合槽を液密にした状態で行った。第三重合槽から反応混合物を取り出し、イソプロパノールを添加することによりスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体溶液
25 を得た。反応混合物中の重合体の分子量の経時変化を追跡し、ほぼ一定の値になった時点から反応混合物を回収した。この時点での重合体の収率(モノマーの重合体への変換率)は99%以上であり、また、各重合槽を出たところの重合体の収率も99%以上だった。回収した反応混合物にパラジウム/シリカを重合体に対して15重量%加え、水素圧 9.8 MPa 、温度 180°C で12時間水素化反

応を行った。反応終了後、反応混合物から水素化触媒を除去し、スミライザーG
Sを水素化共重合体に対して2700ppm添加した後、溶媒を除去して、水素
化スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体を得た。重合反応および水
素化反応の条件、重合反応後の共重合体および水素化反応後の水素化共重合体の
5 性質を表1に示す。また、GPC法によって求めた分子量分布曲線を第1図に示
す。第1図に示すように、分子量分布曲線は実質的に式(1)の範囲内であった。

得られた水素化スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体を射出成形
機を用いて成形した。成形はシリンダー温度280℃、金型温度70℃で行った。
得られた成形片を用いて各種物性を測定した。結果を表2に示す。また、200
10 °Cにおける緩和スペクトルを第2図に示す。第2図に示すように緩和スペクトル
は式(2)の範囲内であった。

また、得られた水素化スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体を射
出成形機を用いて光ディスク基板に成形した。成形はシリンダー温度330℃、
金型温度110℃で行った。成形時にクラックを発生することはなかった。転写
15 率は98%であり、十分な転写を実現することができた。また、80℃、8時間
アニール後の転写率は96%であり、ランドグループの変形の度合いも十分低か
った。結果をまとめて表2に示す。

[参考例1]

実施例1において各重合槽から出てきた溶液を分析した。その結果、第一重合
20 槽から出てきた反応混合物には第一重合槽で未反応だったn-ブチルリチウムが
 $5.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (第一重合槽で添加したn-ブチルリチウムの13%)
含まれていた。また、第二重合槽から出てきた反応混合物には未反応のn-ブ
チルリチウムは検出されなかった。このことから、第一重合槽で未反応だったn
-ブチルリチウムは第二重合槽でイソプレンと反応し、ポリイソプレニルリチウ
25 ムになったことが示唆された。このポリイソプレニルリチウムはさらに第三重合
槽においてスチレンと共重合し、共役ジエンスチレン二元ブロック共重合体にな
り、その量は全体の重合体に対して13重量%以下であると見積もられた。従
って、実施例1で得られた水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重
合体には13重量%以下の水素化スチレンーイソプレン二元ブロック共重合体が

含まれていると見積もられた。

〔実施例 2〕

反応条件を変えた以外は実施例 1 と同様な方法を用い、水素化スチレンーイソ
ブレンースチレンブロック共重合体を得た。結果を表 1 に示す。また、GPC 法
5 によって得られた分子量分布曲線を第 3 図に示す。第 3 図に示すように、分子量
分布曲線は実質的に式 (1) の範囲内であった。

さらに、得られた水素化スチレンーイソブレンースチレンブロック共重合体を
用いて実施例 1 と同様に物性、光ディスク基板特性を評価した。結果を表 2 に示
す。また、200℃における緩和スペクトルを第 2 図に示す。第 2 図に示すよう
10 に緩和スペクトルは式 (2) の範囲内であった。

〔参考例 2〕

参考例 1 と同様に、実施例 2 において各重合槽から出てきた溶液を分析した。
その結果、第一重合槽から出てきた反応混合物には第一重合槽で未反応だった *n*-
ブチルリチウムが $3.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (第一重合槽で添加した *n*-ブチ
15 ルリチウムの 10%) 含まれていた。また、第二重合槽から出てきた反応混合物
には未反応の *n*-ブチルリチウムは検出されなかった。このことから、第一重合
槽で未反応だった *n*-ブチルリチウムは第二重合槽でイソブレンと反応し、ポリ
イソプレニルリチウムになったことが示唆された。このポリイソプレニルリチウ
ムはさらに第三重合槽においてスチレンと共重合し、イソブレンースチレン二元
20 ブロック共重合体になり、その量は全体の重合体に対して 10 重量%以下である
と見積もられた。従って、実施例 2 で得られた水素化スチレンーイソブレンー
スチレンブロック共重合体には 10 重量%以下の水素化スチレンーイソブレン二元
ブロック共重合体が含まれていると見積もられた。

〔実施例 3〕

25 *n*-ブチルリチウムを *sec*-ブチルリチウムに変え、反応条件を変えた以外
は実施例 1 と同様な方法を用い、水素化スチレンーイソブレンースチレンブロッ
ク共重合体を得た。結果を表 1 に示す。また、GPC 法によって得られた分子量
分布曲線を第 4 図に示す。第 4 図に示すように、分子量分布曲線は実質的に式 (1) の範囲内であった。

さらに、得られた水素化スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体を用いて実施例 1 と同様に物性、光ディスク基板特性を評価した。結果を表 2 に示す。また、200℃における緩和スペクトルを第 2 図に示す。第 2 図に示すように緩和スペクトルは式 (2) の範囲内であった。

5 [参考例 3]

参考例 1 と同様に、実施例 3 において各重合槽から出てきた溶液を分析した。その結果、第一重合槽から出てきた反応混合物には第一重合槽で未反応だった sec-ブチルリチウムが $6.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ (第一重合槽で添加した sec-ブチルリチウムの 2%) 含まれていた。また、第二重合槽から出てきた反応
10 混合物には未反応の sec-ブチルリチウムは検出されなかった。このことから、第一重合槽で未反応だった sec-ブチルリチウムは第二重合槽でイソブレンと反応し、ポリイソプレニルリチウムになったことが示唆された。このポリイソプレニルリチウムはさらに第三重合槽においてスチレンと共重合し、イソプレンスチレン二元ブロック共重合体になり、その量は全体の重合体に対して 2 重量%
15 以下であるが見積もられた。従って、実施例 3 で得られた水素化スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体には 2 重量%以下の水素化スチレンーイソプレニルリチウムが含まれていると見積もられた。

[比較例 1]

窒素置換した金属製オートクレーブに数平均分子量 170,000、分子量分布 2.20 であるポリスチレン 500 g、シクロヘキサン 3,300 g、メチル
20 -tert-ブチルエーテル 700 g、ニッケル/シリカ・アルミナ 80 g を加え、水素圧 10 MPa、温度 180℃で 8 時間水素化反応を行った。溶液をオートクレーブより取り出した後、濾過によって水素化触媒を除去した。得られた溶液に安定剤としてスミライザー GS を重合体に対して 2,700 ppm 加えてから溶媒
25 を留去して、水素化スチレン重合体を得た。水素化率は 99%以上だった。この水素化スチレン重合体は熱変形温度が 115℃と高かったものの、靱性が低く、光ディスク基板成形時にクラックが多数発生した。この水素化スチレン重合体の各種物性、光ディスク基板成形結果を表 2 に示す。

[実施例 4]

実施例 1 で得られた水素化スチレン-イソプレネースチレンブロック共重合体溶液と比較例 1 で得られた水素化スチレン重合体溶液を重合体の重量比で 50 : 50 となるように混合した。得られた溶液にスミライザー G S を重合体全体に対して 2, 700 ppm 添加し、溶媒を留去して、水素化スチレン-イソプレネースチレンブロック共重合体および水素化スチレン重合体からなる組成物を得た。
5 この組成物の各種物性、光ディスク基板成形評価を表 2 に示す。また、200℃における緩和スペクトルを第 2 図に示す。第 2 図に示すように緩和スペクトルは式 (2) の範囲内であった。

[実施例 5]

10 実施例 2 で得られた水素化スチレン-イソプレネースチレンブロック共重合体溶液と比較例 1 で得られた水素化スチレン重合体溶液を重合体の重量比で 75 : 25 となるように混合した。得られた溶液にスミライザー G S を重合体全体に対して 2, 700 ppm 添加し、溶媒を留去して、水素化スチレン-イソプレネースチレンブロック共重合体および水素化スチレン重合体からなる組成物を得た。
15 この組成物の各種物性、光ディスク基板成形評価を表 2 に示す。また、200℃における緩和スペクトルを第 2 図に示す。第 2 図に示すように緩和スペクトルは式 (2) の範囲内であった。

[比較例 2]

十分に乾燥し、窒素置換した金属製オートクレーブにスチレン 270 g、シクロヘキサン 2, 500 g を仕込んだ。溶液を 40℃まで加熱した後、1.6 M の n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 4.6 mL を加え、50℃に加熱し、2 時間反応させた。次いでイソプレン 61 g をシクロヘキサン溶液として加え、さらに 2 時間反応させた。さらに続いて、スチレン 270 g、シクロヘキサン 700 g を加え、2 時間反応させた。反応終了後、イソプロパノール 0.7 g を加え、スチレン-イソプレネースチレンブロック共重合体を得た。GPC から求めた数平均分子量は 83, 000 であり、¹H-NMR から求めたスチレン/イソプレンの重量比は 90/10 だった。
20
25

この溶液にシクロヘキサン 1, 300 g、メチルー-tert-ブチルエーテル 700 g ニッケル/シリカ・アルミナ 80 g を加え、水素圧 10 MPa、温度 180℃

- で4時間水素化反応を行った。溶液をオートクレーブより取り出した後、濾過によって水素化触媒を除去した。得られた溶液に安定剤としてスミライザーGSを重合体に対して2,700ppm加えてから溶媒を留去して、水素化スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体を得た。水素化率は99%以上だった。
- 5 この水素化共重合体に含まれる数平均分子量の3倍以上の成分は0%だった。この水素化共重合体は、靱性がそれほど高くなく、光ディスク基板成形時にクラックが若干発生した。また、熱変形温度も96℃と高くなく、成形した光ディスク基板の転写率はアニール前後で97%から86%に低下してしまった。この水素化スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体の各種物性、光ディスク基板成形評価を表2に示す。
- 10

〔比較例3〕

- 十分に乾燥し、窒素置換した金属製オートクレーブにスチレン270g、シクロヘキサン2,500gを仕込んだ。溶液を40℃まで加熱した後、1.6Mのn-ブチルリチウムーヘキサン溶液4.5mLを加え、50℃に加熱し、2時間
- 15 反応させた。次いでイソプレン96gをシクロヘキサン溶液として加え、さらに2時間反応させた。さらに続いて、スチレン270g、シクロヘキサン700gを加え、2時間反応させた。反応終了後、イソプロパノール0.7gを加え、スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体を得た。GPCから求めた数平均分子量は91,000であり、¹H-NMRから求めたスチレン/イソプレン
- 20 の重量比は85/15だった。

- この溶液にパラジウム/シリカ80gを加え、水素圧10MPa、温度180℃で8時間水素化反応を行った。溶液をオートクレーブより取り出した後、濾過によって水素化触媒を除去した。得られた溶液に安定剤としてスミライザーGSを重合体に対して2,700ppm加えてから溶媒を留去して、水素化スチレンーイソプレンスチレン重合体を得た。水素化率は99%以上だった。この水素化共重合体に含まれる数平均分子量の3倍以上の成分は0%だった。この水素化共重合体は、靱性が高く、光ディスク基板成形時にクラックは発生しなかった。しかし、熱変形温度も93℃と高くなく、成形した光ディスク基板の転写率はアニール前後で93%から80%に低下してしまった。この水素化スチレンーイソ
- 25

ブレンスチレンブロック重合体の各種物性、光ディスク基板成形評価を表2に示す。

表1

		実施例1	実施例2	実施例3
重合反応				
第一重合槽				
反応混合物体積(V_1)	L	34	34	34
スチレン濃度(C_{S1})	mol/L	0.94	0.94	0.94
ブチルリチウム濃度(C_B)	mol/L	0.0044	0.0038	0.0029
反応液流速(v_1)	L/min	0.18	0.25	0.18
温度	°C	70	70	70
第二重合槽				
反応混合物体積(V_2)	L	34	34	34
イソプレン濃度(C_I)	mol/L	4.2	4.2	4.2
反応液流速(v_2)	L/min	0.014	0.030	0.014
温度	°C	70	70	70
第三重合槽				
反応混合物体積(V_3)	L	34	34	34
スチレン濃度(C_{S3})	mol/L	1.1	1.1	1.1
反応液流速(v_3)	L/min	0.16	0.21	0.16
温度	°C	70	70	70
V_1/v_1	min	189	136	189
$V_2/(v_1+v_2)$	min	175	121	175
$V_3/(v_1+v_2+v_3)$	min	96	69	96
$(C_{S1}V_1 + C_IV_2 + C_{S3}V_3)/C_BV_1$	mol/mol	510	623	774
共重合体				
イソプレン含有量	wt%	10	15	10
数平均分子量(M_n)		80600	91200	84000
重量平均分子量(M_w)		125000	136000	119000
z平均分子量(M_z)		188000	215000	162000
M_w/M_n		1.55	1.49	1.42
M_z/M_w		1.50	1.58	1.36
$M_n \times 3$ 以上の分子量成分	wt%	10	9	4
水素化反応				
水素圧	MPa	9.8	9.8	9.8
温度	°C	180	180	180
時間	h	12	12	12
水素化共重合体				
水素化率	%	>99	>99	>99
イソプレン含有量	wt%	10	15	10
数平均分子量(M_n)		64000	79000	68000
重量平均分子量(M_w)		100000	119000	96000
z平均分子量(M_z)		151000	188000	131000
M_w/M_n		1.56	1.51	1.41
M_z/M_w		1.51	1.58	1.36
$M_n \times 3$ 以上の分子量成分	wt%	9	9	4

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
重合体組成								
イソブレン含量	10	15	10	5	11	0	10	15
数平均分子量 (Mn)	64000	79000	68000	72000	74000	76000	83000	91000
重量平均分子量 (Mw)	100000	119000	96000	134000	141000	171000	98000	114000
z 平均分子量 (Mz)	151000	188000	131000	251000	267000	333000	112000	133000
Mw/Mn	1.56	1.51	1.41	1.86	1.91	2.25	1.18	1.25
Mz/Mw	1.51	1.58	1.36	1.87	1.89	1.95	1.14	1.17
Mn × 3 以上の分子量成分	9	9	4	17	13	15	0	0
成形物								
全光線透過率	91	91	91	91	91	91	91	91
ガラス転移点	146	145	147	147	146	150	145	143
Izod衝撃強度	6.6	9.1	6.4	6.2	7.3	4.9	5.5	6.0
	(6.7)	(9.3)	(6.5)	(6.3)	(7.4)	(5.0)	(5.6)	(6.1)
引張破壊伸び	4.5	11	4.3	3.7	8.8	2.1	2.9	3.4
熱変形温度	106	105	108	111	107	115	95	93
熔融粘度 (300℃)								
せん断速度 10 ² (1/s)	230	410	250	430	400	430	300	400
	(2300)	(4100)	(2500)	(4300)	(4000)	(4300)	(3000)	(4000)
せん断速度 10 ³ (1/s)	78	110	83	110	110	120	90	120
	(780)	(1100)	(830)	(1100)	(1100)	(1200)	(900)	(1200)
相分離の有無	有	有	有	有	有	無	有	有
ディスク基板								
成形条件								
シリンドー温度	330	330	330	340	340	340	330	330
金型温度	110	105	110	125	110	130	110	105
クラック発生	無	無	無	無	無	有	有	無
転写率								
初期	98	96	98	94	95	90	97	93
アニール後	96	94	96	94	95	90	86	80

請 求 の 範 囲

1. スチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックから主としてなるスチレンー共役ジエンースチレンブロック共重合体を水素化することによって得られる水素化スチレンー共役ジエンースチレンブロック共重合体であって
 - (ア) 水素化スチレン重合体ブロック／水素化共役ジエン重合体ブロックの重量比が75／25～97／3であり、
 - (イ) 水素化率が90％以上であり、
 - (ウ) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法で求めた数平均分子量（Mn）が30,000～200,000 g/molであり、かつ
 - (エ） GPC法で求めた数平均分子量（Mn）の3倍以上の分子量をもった高分子量成分を1～20重量％含有する
 水素化スチレンー共役ジエンースチレンブロック共重合体。
2. 共役ジエンがイソプレンである請求項1記載の水素化スチレンー共役ジエンースチレンブロック共重合体。
3. GPC法で求めた重量平均分子量（Mw）と数平均分子量分子量（Mn）の比Mw／Mnが1.3～2.2である請求項1または2記載の水素化スチレンー共役ジエンースチレンブロック共重合体。
4. GPC法で求めたz平均分子量（Mz）と重量平均分子量（Mw）の比Mz／Mwが1.1～2.5である請求項1～3いずれか1項記載の水素化スチレンー共役ジエンースチレンブロック共重合体。
5. GPC法で求めた分子量分布曲線において、その頂点ピークの分子量以上の領域における分布曲線が実質的に下記式（1）

$$f(x) = H \exp \left[\frac{-\ln(2)}{(\ln \rho)^2} \left(\ln \left[\frac{(x - x_0)(\rho^2 - 1)}{w \rho} + 1 \right] \right)^2 \right] \quad (x \geq x_0) \quad (1)$$

- （式中、xは分子量、x₀はGPC法で求めた分子量分布曲線における頂点ピーク分子量、HはGPC法で求めた分子量分布曲線におけるx₀の高さを表し、w、

ρ はそれぞれ $1.3 \leq w/x_0 \leq 3.0$ 、 $1.5 \leq \rho \leq 3.0$ を満足する。)

で表される領域の範囲内にある請求項 1～4 いずれか 1 項記載の水素化スチレン-共役ジエンスチレンブロック共重合体。

6. 該水素化スチレン-共役ジエンスチレンブロック共重合体が水素化スチレン-共役ジエンスチレン三元ブロック共重合体から主としてなり、該水素化スチレン-共役ジエンスチレンブロック共重合体に含まれる水素化スチレン-共役ジエニ二元ブロック共重合体および/または水素化スチレン重合体の含有量が 0～20 重量%である請求項 1～5 いずれか 1 項記載の水素化スチレン-共役ジエンスチレンブロック共重合体。

7. 完全混合槽型重合槽を用いてスチレン-共役ジエンスチレンブロック共重合体を連続的に合成する工程および該共重合体を水素化する工程からなる請求項 1～6 いずれか 1 項記載の水素化スチレン-共役ジエンスチレン共重合体の製造方法。

8. スチレンおよびアニオン重合開始剤を完全混合槽型第一重合槽に連続的に供給し、スチレンを連続的に重合する工程 (I)、工程 (I) で得られた反応混合物および共役ジエンを完全混合槽型第二重合槽に連続的に供給し、共役ジエンを連続的にブロック共重合する工程 (II)、工程 (II) で得られた反応混合物およびスチレンを完全混合槽型第三重合槽に連続的に供給し、スチレンを連続的にブロック共重合する工程 (III)、工程 (III) で得られた反応混合物に水素化触媒を添加し、水素化反応を行う工程 (IV) からなる、請求項 7 記載の水素化スチレン-共役ジエンスチレン共重合体の製造方法。

9. 工程 (I)～(III) において下記式 (a)～(g) を全て満足する条件で重合を行う、請求項 8 記載の製造方法。

$$(a) \quad 1 \leq V_1/v_1 \leq 500$$

$$(b) \quad 1 \leq V_2/(v_1+v_2) \leq 500$$

$$(c) \quad 1 \leq V_3/(v_1+v_2+v_3) \leq 500$$

$$(d) \quad 0.01 \leq C_{s1} \leq 9$$

$$(e) \quad 0.01 \leq C_I \leq 10$$

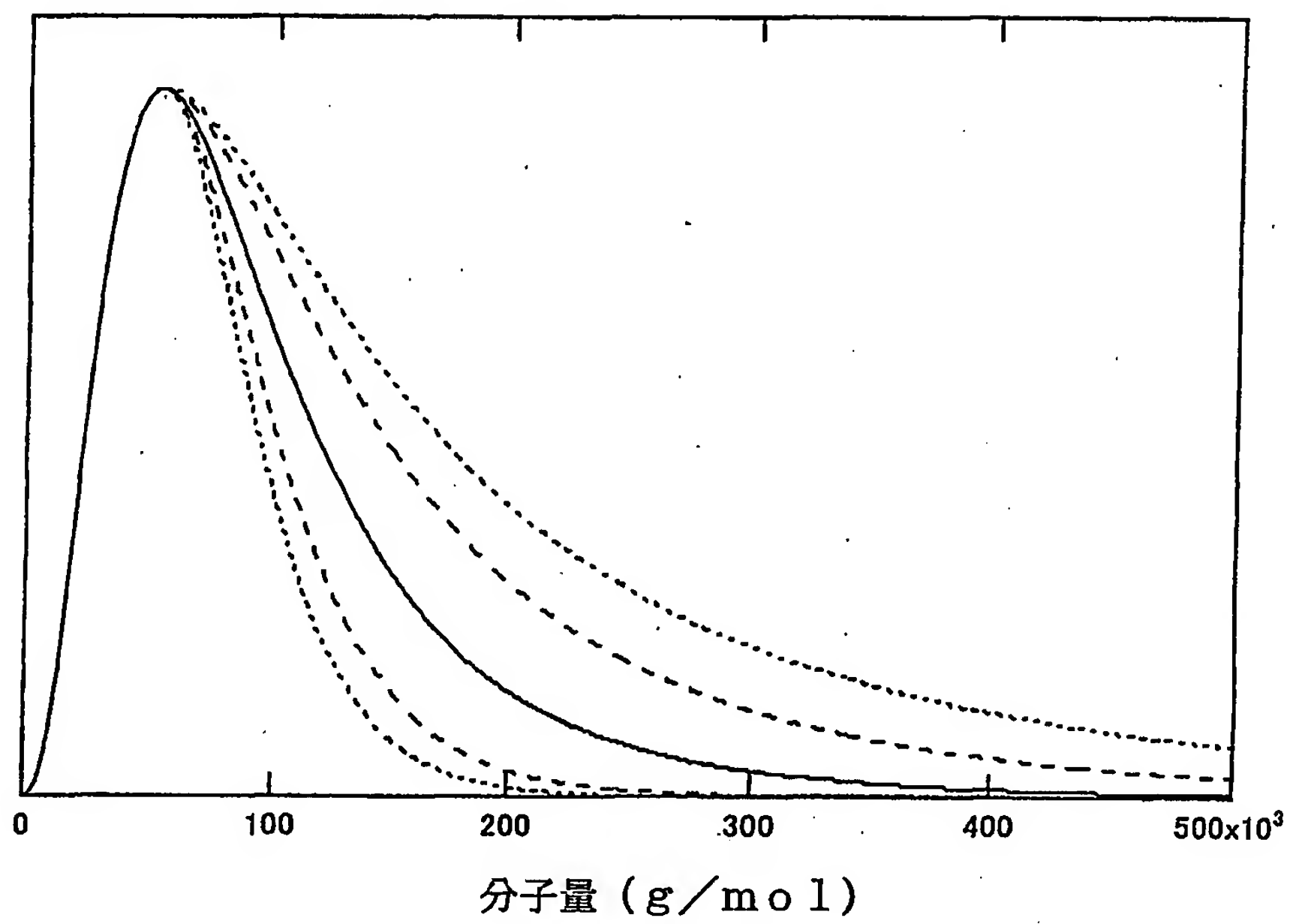
$$(f) \quad 0.01 \leq C_{s3} \leq 9$$

$$(g) \quad 2 \times 10^2 \leq (C_{s1}v_1 + C_Iv_2 + C_{s3}v_3) / C_Bv_1 \leq 2 \times 10^4$$

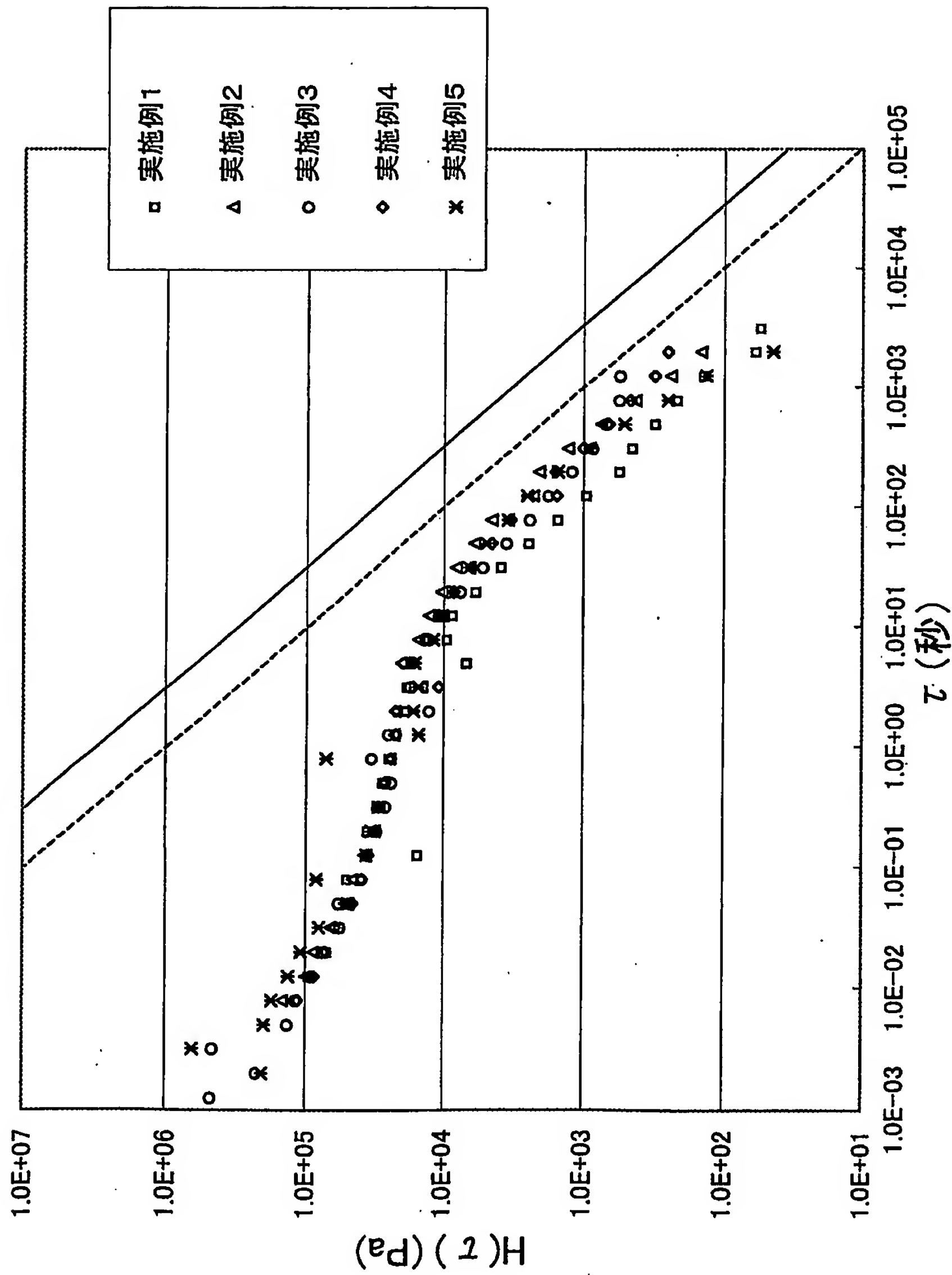
- (式中、 V_1 は第一重合槽中の反応混合物の体積(L)、 v_1 は第一重合槽に供給するスチレン、アニオン重合開始剤および必要に応じて加えられる溶媒の総量の供給速度(L/min)、 V_2 は第二重合槽中の反応混合物の体積(L)、 v_2 は第二重合槽に供給する共役ジエンおよび必要に応じて加えられる溶媒の総量の供給速度(L/min)、 V_3 は第三重合槽中の反応混合物の体積(L)、 v_3 は第三重合槽に供給するスチレンおよび必要に応じて加えられる溶媒の総量の供給速度(L/min)、 C_{s1} は第一重合槽に供給するスチレンの濃度(mol/L)、 C_I は第二重合槽に供給する共役ジエンの濃度(mol/L)、 C_{s3} は第三重合槽に供給するスチレンの濃度(mol/L)、 C_B は第一重合槽に供給するアニオン重合開始剤の濃度(mol/L)である。)

10. 請求項1～6いずれか1項記載の水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体を含む水素化スチレンー共役ジエンスチレンブロック共重合体組成物から主としてなる成形材料。
- 15 11. 請求項10記載の成形材料からなる光学材料。
12. 請求項10記載の成形材料からなる光ディスク基板。

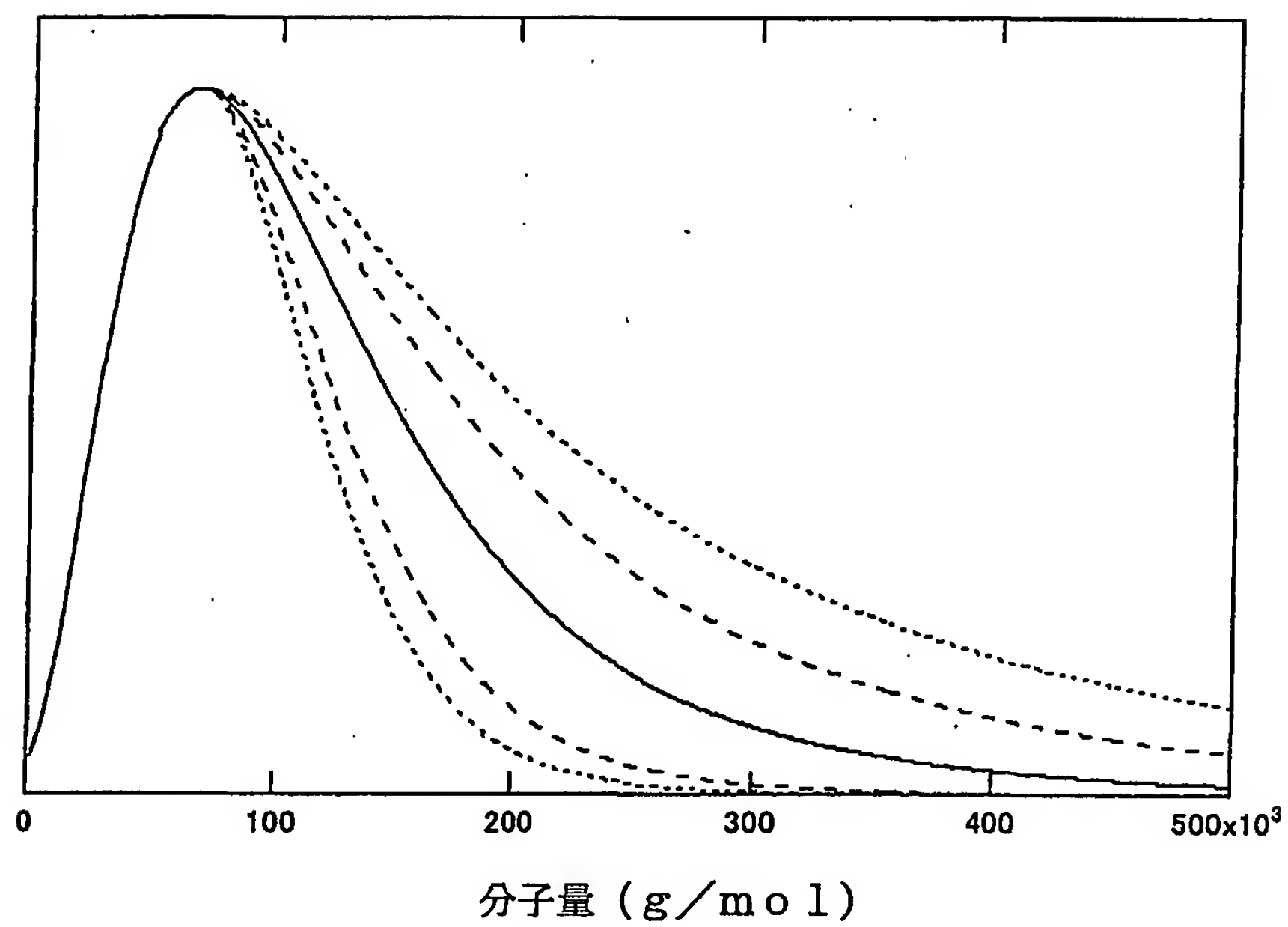
第1図



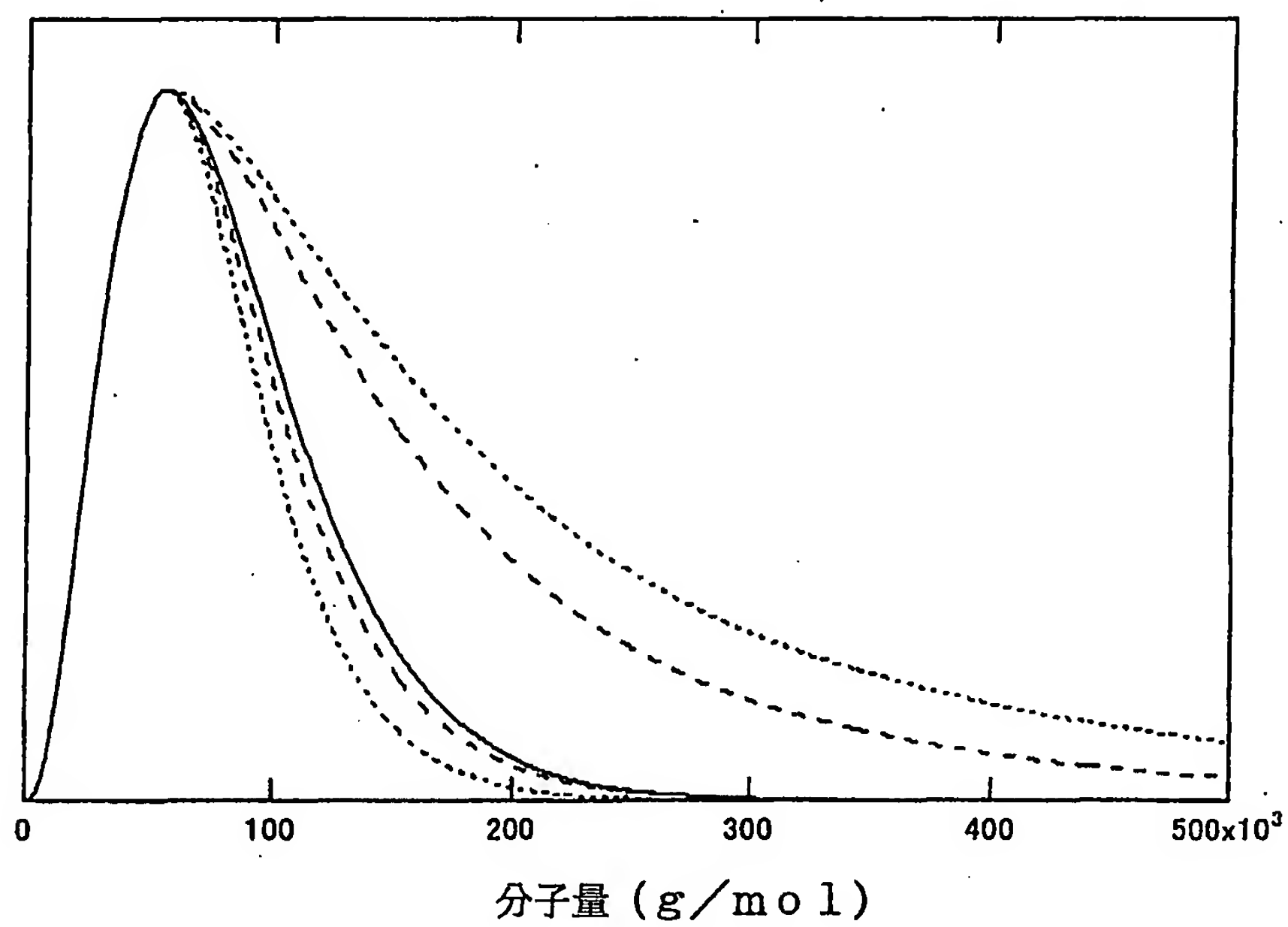
第 2 図



第3図



第4図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F297/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F297/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 01-318015, A (Mitsubishi Kasei Corp.), 22 December, 1989 (22.12.89), Claims; Example 2 Claims; Example 2 (Family: none)	1-6, 10-12 7-9
X A	JP, 01-294721, A (Mitsubishi Kasei Corp.), 28 November, 1989 (28.11.89), Claims; Examples Claims; Examples (Family: none)	1-2, 10-12 3-9
X A	JP, 11-286526, A (Nippon Elastomer K.K.), 19 October, 1999 (19.10.99), Claims; Par. Nos. [0017], [0018]; Examples Claims; Par. Nos. [0017], [0018]; Examples (Family: none)	1-2, 5-6, 10 3-4, 7-9, 11-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 March, 2002 (14.03.02)

Date of mailing of the international search report
26 March, 2002 (26.03.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00459

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2000-319484, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 November, 2000 (21.11.00), Claims (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08F297/02		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08F297/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 01-318015 A (三菱化成株式会社) 1989. 12. 22 特許請求の範囲、実施例 2 特許請求の範囲、実施例 2 (ファミリーなし)	1-6, 10-12 7-9
X A	JP 01-294721 A (三菱化成株式会社) 1989. 11. 28 特許請求の範囲、実施例 特許請求の範囲、実施例	1-2, 10-12 3-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日 14. 03. 02	国際調査報告の発送日 26.03.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 原田 隆興 電話番号 03-3581-1101 内線 3455	4 J 9167

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	(ファミリーなし)	
	JP 11-286526 A (日本エラストマー株式会社) 1999. 10. 19	
X	特許請求の範囲、段落0017、段落0018、実施例	1-2, 5-6, 10
A	特許請求の範囲、段落0017、段落0018、実施例 (ファミリーなし)	3-4, 7-9, 11-12
	JP 2000-319484 A (旭化成工業株式会社) 2000. 11. 21	
A	特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12